



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

② **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 20 627 A1**

51 Int. Cl. 5:
F02 F 5/00
F 16 J 9/26
B 23 P 15/06
C 23 C 4/12

③ Unionspriorität:

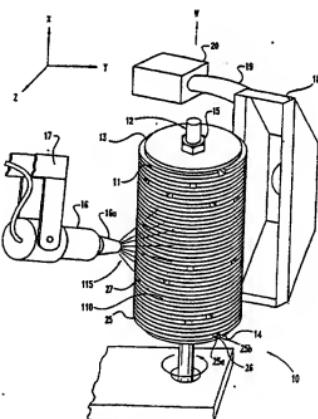
⑦ Anmelder:

74 Vertreter:

(72) Erfinder:
Rastegar, Freidoon, Charleston, S.C., US; Winter,
John S., Summerville, S.C., US; Richardson, Dana
E., Charleston, S.C., US

54 Schichteter Kolbenring und Herstellungsverfahren hierfür

57) Der Kolbenring (11) hat eine Außenumfangsfangsfläche (27), die mit einer dünnen, im wesentlichen eine Deckbeschichtung bildende, verschleißfeste Beschichtung zur Berührung mit der Zylinderwand (22) versehen wird. Das Beschichtungsmaterial wird mittels einer Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzvorrichtung (16) aufgebracht, und durch Läppen wird eine scharfe Unterkante zur Berührung der Zylinderwand (22) ausgeformt. Das Herstellungsvorfahren umfasst das Drehen einer Mehrzahl von Kolbenringen (11) um eine Mittelschse (W), während die Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole (16) das geschnmolzene Beschichtungsmaterial darauf aufspritzt. Das geschnmolzene Beschichtungsmaterial schafft eine mechanische Verhakung mit dem Ringrohrling, um eine im wesentlichen eine Deckbeschichtung bildende Beschichtung auf dem Umfang des Kolbenringes zu erzeugen.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Ausführung und Herstellung beschichteter Dichtungen für Verbrennungskraftmaschinen und Kompressoren, insbesondere Kolbenringe mit einer verschleißfesten Beschichtung auf ihrer Außenumfangsfläche. Obwohl ein Ausführungsbeispiel der Erfindung für Verbrennungsmotoren und Kompressoren entwickelt worden ist, können bestimmte Anwendungen außerhalb dieses Anwendungsbereichs liegen.

Es ist hinreichend bekannt, daß die Kombination aus Kolben und Kolbenring für einen effizienten Kompressions-/Verbrennungsprozeß in einem Verbrennungsmotor oder einem Kompressor von ausschlaggebender Bedeutung ist. Typischerweise enthält ein Verbrennungsmotor oder ein Verdichter zwei allgemeine Typen 10 Kolbenringe: einen Verdichtungsring und einen Olabstreifring. Eine Funktion des Verdichtungsrings besteht darin, eine gasdichte Abdichtung zwischen dem Kolben und der Zylinderwand herzustellen. Eine unwirksame Verdichtungsringsdichtung gestaltet ein Austreten von Gas, das allgemein als "Durchblasen" zwischen Kolben und Zylinderwand bezeichnet wird, wodurch Wirkungsgrad und Lebensdauer des Motors verringert werden. Ein typischer Olabstreifring verhindert den nennenswerten Durchtritt von Öl in den Bereich oberhalb der Dichtringe, indem er einen erheblichen Druck gegen die Zylinderwand ausübt.

Die fortschreitende Industrialisierung der modernen Gesellschaft zwingt die Konstrukteure von Verbrennungsmotoren und Kompressoren, nach höherer Leistung und Geschwindigkeit zu streben. Die erhöhten Leistungs- und Geschwindigkeitsanforderungen haben zahlreiche Hersteller von Kolbenringen veranlaßt, die Gleitfläche des Kolbenringes mit einer verschleißfesten Beschichtung zu versehen. Seit Jahren werden die 20 Gleitflächen von Kolbenringen mit einer Vielzahl metallischer und keramischer verschleißfester Beschichtungen versehen. Insbesondere werden seit über zwei Jahrzehnten plasmagespritzte Beschichtungen aus Metall und Keramik für die Gleitfläche der Kolbenringe verwendet. Des Weiteren wird seit vielen Jahren die Außenfläche von Kolbenringen mit einem verschleißfesten Überzug wie z. B. Chrom plattierte.

Die früheren plasmagespritzten Beschichtungen haben den inhärenten Nachteil, daß sie häufig hohe Porosität, 25 geringe Dichte, schlechte Oberflächengüte und die Tendenz zur Rißbildung aufweisen. Die zusätzlichen Fertigungsschritte in Zusammenhang mit der Fertigbearbeitung eines plasmagespritzten Kolbenringes enthalten Schleifen, Läppen und Entgraten der Umfangsfläche des Rings, um die gewünschten Parameter wie Beschichtungsdicke und Oberflächengüte zu erzielen. Die Nachbearbeitung der Beschichtung kann die Produktion beschichteter Kolbenringe erheblich verteuern.

30 Ein zweiter Nachteil in Zusammenhang mit den früheren plasmagespritzten beschichteten Ringen ist die Schwierigkeit bzw. Unmöglichkeit, eine scharfkantige Unterseite des Rings zu erzielen, wie sie von den Konstrukteuren häufig für die Berührung mit der Zylinderwand gewünscht wird. Bei zahlreichen früheren Konstrukteuren ergaben sich Ringausführungen, die durch Mängel der Sprühbeschichtung eingeschränkt brauchbar waren, wie z. B. Sägezahnrand der Beschichtung, Vorhandensein von Fehlstellen in der Oberfläche aufgrund der 35 Entfernung grober nicht geschmolzener Partikel und starke Porosität des Oberflächenüberzugs. Zusätzlich zu den erheblichen Fertigungsproblemen in Zusammenhang mit dem Ausformen einer scharfen Ringkante wird in vielen Fällen die Häufigkeit von Fehlern in den früheren Beschichtungen die Ausführung einer scharfkantigen Unterseite des Kolbenringes verhindern. In vielen Fällen kann die durch das Entfernen der großen nicht geschmolzenen Partikel in der Beschichtung entstehende Porosität durch den Fertigungsprozeß nicht beseitigt 40 werden.

Obwohl die Verchromung der Gleitflächen von Kolbenringen seit vielen Jahren üblich ist, um die Lebensdauer der Ringe zu verlängern, sind diese Ringe verschleißanfällig, wenn mangelhafte Schmierung und hohe Temperaturen vorliegen. Außerdem ist die Chrombeschichtung ein umweltschädliches Material.

Ein weiterer Nachteil in Zusammenhang mit zahlreichen früheren beschichteten Kolbenringausführungen 45 und deren Herstellungsverfahren sind die für die Fertigbearbeitung des Rings erforderlichen zusätzlichen Fertigungsschritte. Ein typisches Beschichtungsverfahren für Kolbenringe beinhaltet das Drehen eines Kolbenringstapels, während auf die Oberfläche der Ringe eine dicke verschleißfeste Beschichtung aufgespritzt wird. Die dicke Beschichtung fließt über die Kolbenringe und bildet Brücken zu den benachbarten Ringen, wodurch sie miteinander verbunden werden. Um die beschichteten Ringe voneinander zu trennen, müssen sie einem Schleif- 50 oder Schneidearbeitsgang unterworfen werden. Des Weiteren enthalten zahlreiche frühere Ringausführungen eine Umfangsnut im Ringrohling, die mit dem Plasmaträger oder der Beschichtung ausgefüllt wird. Die Ringoberfläche wird dann geschliffen, um das Ringmaterial freizulegen, während die verschleißfeste Beschichtung in der Nut verbleibt. Zur Weiterbearbeitung dieser Ringe sind im allgemeinen zusätzliche Fertigungsstritte mit erheblichen Kosten erforderlich.

55 Obwohl frühere beschichtete Kolbenringe und deren Fertigungsverfahren Schritte in die richtige Richtung zur Verbesserung der Leistung von Verbrennungsmotoren und Kompressoren darstellen, besteht nach wie vor das Bedürfnis nach weiteren Verbesserungen. Die vorliegende Erfindung befriedigt dieses Bedürfnis auf eine neuartige und nicht naheliegende Weise.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, einen verbesserten Kolbenring mit einer verschleißfesten Beschichtung darauf bereitzustellen.

Eine Form der vorliegenden Erfindung betrifft eine Dichtung für einen Verbrennungsmotor oder einen Kompressor mit: einem Kolbenring mit einer Außenumfangsfläche und einer dünnen verschleißfesten aufgespritzten Deckbeschichtung, die die Außenumfangsfläche bedeckt.

Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft einen Satz von Kolbenringen zur Verminderung der Störung von Fluiden zwischen Kolben und Zylinderwand in einem Verbrennungsmotor oder einem Kompressor, mit: einem ersten Kolbenring mit einer Außenumfangsfläche; einer dünnen verschleißfesten aufgespritzten Deckbeschichtung auf der Oberfläche, die mit einem Abschnitt der Zylinderwand in Berührung steht, wobei die Beschichtung eine verschleißfeste dichte Beschichtung ist, die mittels einer Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-

/Brennstoffdüse aufgebracht wird, um ein gleitendes, abdichtendes Anliegen an der Zylinderwand zu erzielen; einem zweiten Kolbenring, der eine Außenfläche mit einem oberen und einem unteren Abschnitt aufweist, wobei der zweite Kolbenring die dünne verschleißfeste aufgespritzte Deckbeschichtung auf der Außenfläche trägt; und einer scharfen Ringkante am unteren Abschnitt der Außenfläche zur Berührung mit der Zylinderwand.

Die Erfundung betrifft ferner ein Verfahren zum Herstellen eines Kolbenringes mit einer dünnen dichten verschleißfesten Beschichtung. Das Verfahren umfaßt Drehen mehrerer Kolbenringe um eine Mittelachse; Aufspritzen eines geschmolzenen Materials auf die Außenfläche der Kolbenringe, so daß durch das Spritzen eine Deckbeschichtung auf ihnen erzeugt wird; und Verhindern von Brückebildung des geschmolzenen Materials über benachbarte Kolbenringe der mehreren Kolbenringe während des Spritzschrittes.

Weitere Aufgaben und Vorteile der Erfundung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den beiliegenden Zeichnungen; es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Fertigungszelle für die Herstellung eines erfundsgemäßen beschichteten Kolbenrings;

Fig. 2 eine Schnittansicht eines Ausführungsbeispiels eines erfundsgemäßen beschichteten Kolbenrings, der zwischen einem Kolben und der Zylinderwand angeordnet ist;

Fig. 3 eine vergrößerte Teilsicht des Ringsatzes von Fig. 2;

Fig. 4 eine fragmentarische perspektivische Ansicht eines Ausführungsbeispiels des Kolbenrings der vorliegenden Erfundung;

Fig. 5a einen Teilschnitt des Kolbenringsatzes von Fig. 1, bestehend aus einem Stapel Kolbenringe;

Fig. 5b eine Schnittansicht eines weiteren Ausführungsbeispiels des Kolbenringsatzes, bestehend aus einem Stapel Kolbenringe;

Fig. 5c eine Schnittansicht eines weiteren Ausführungsbeispiels des Kolbenringsatzes, bestehend aus einem Stapel symmetrischer Kolbenringe;

Fig. 5d eine Schnittansicht eines weiteren Ausführungsbeispiels des Kolbenringsatzes, bestehend aus einem Stapel asymmetrischer Kolbenringe;

Fig. 6 einen Teilschnitt eines Kolbenrings gemäß der vorliegenden Erfundung mit einer scharfen Kante an seiner Unterseite;

Fig. 7 einen Teilschnitt eines Kolbenrings gemäß der vorliegenden Erfundung mit einer Fase an seiner Unterseite.

Zum besseren Verständnis der Grundlagen der Erfundung wird nunmehr auf das in den Zeichnungen dargestellte Ausführungsbeispiel verwiesen, für das entsprechende Fachbegriffe verwendet werden.

Fig. 1 zeigt eine Fertigungszelle 10 zum Herstellen einer Vielzahl beschichteter Dichtungen. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel handelt es sich bei diesen Dichtungen um Kolbenringe für einen Verbrennungsmotor oder einen Kompressor bzw. Verdichter. Es sind hierin jedoch auch andere Typen im wesentliche steifer Dichtungen denkbar. Des Weiteren ist hierin die Produktion anderer beschichteter Bauteile wie Ventilschäfte, Komponenten der Kraftstoffeinspritzdüse, Nadeln und Zapfen denkbar. Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wird die Vielzahl von Kolbenringen 11 um einen Dorn 12 so angeordnet, daß ihre Ringspalte 26 nicht aufeinander ausgerichtet sind. Bei einem alternativen Ausführungsbeispiel sind die Kolbenringe so angeordnet, daß ihre Ringspalte aufeinander ausgerichtet sind.

Beim bevorzugten Ausführungsbeispiel sind die Kolbenringe 11 aufeinander und aneinander anliegend angeordnet und werden als ein Los bearbeitet, wobei die Größe eines Loses 100 Ringe beträgt. Es versteht sich von selbst, daß die vorliegende Erfundung auch auf andere Losgrößen anwendbar ist, insbesondere auf Losgrößen von etwa einem Kolbenring bis zu unendlich vielen.

Die Vielzahl der Kolbenringe ist zwischen einer unteren Platte 13 und einer oberen Platte 14 angeordnet, und die Anordnung wird durch einen Sicherungsbund 15 zusammengehalten. Die gestapelte Vielzahl der Kolbenringe 11 ist um eine von Dorn 12 gebildete Mittellängssachse W drehbar, der in einer Lageranordnung aufgenommen ist und von einem Antriebsmechanismus gedreht wird, die dem Fachmann im allgemeinen bekannt sind. Vorzugsweise liegt die Drehzahl des Dorns im Bereich zwischen ca. 150 bis 400 Umdrehungen pro Minute, wobei es am günstigsten ist, wenn sie ca. 400 U/min beträgt. Die vorliegende Erfundung läßt jedoch auch andere Drehzahlen zu.

Die Kolbenringe 11 sind im wesentlichen steife Elemente und sind auf dem Dorn 12 in normalerweise offenen Zustand angeordnet, so daß sich ein normaler Ringspalt 26 zwischen den jeweiligen Enden 25a und 25b des Kolbenringrohlings befindet. Der Kolbenring ist aus einem Kolbenringrohling aus Metall, Metalllegierungen und Superlegierungen geformt, die dem Durchschnittsfachmann im allgemeinen bekannt sind. Bei einem alternativen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfundung werden die Kolbenringe 11 in einem geschlossenen Zustand bearbeitet, d. h. zwischen den jeweiligen Enden der Kolbenringe ist kein nennenswerter Spalt vorhanden. Die vorliegende Erfundung ist außerdem auf Kolbenringe ohne Ringspalt anwendbar.

Eine Vorrichtung 16 zum thermischen Spritzen ist relativ zum Stapel der Kolbenringe 11 angeordnet, um darauf eine verschleißfeste Beschichtung 110 anzubringen. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Spritzvorrichtung 16 eine Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffpistole. Eine Spritzvorrichtung dieses Typs wird in U.S.-Patent Nr. 4,999,225, das Rotolico erteilt wurde, beschrieben und ist von der Perkin Elmer Corporation in Norfolk, Connecticut, erhältlich. Andere Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzvorrichtungen dieses allgemeinen Typs werden auf dem Markt angeboten und sind dem Durchschnittsfachmann bekannt. Bei dem mit Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffpistolen erfolgenden thermischen Spritzprozeß wird Keramik- oder Metall-Ausgangsmaterial oder -Pulver geschmolzen. Das Pulver oder Ausgangsmaterial wird dann durch die Mitter der Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffpistole zugeführt, und das geschmolzene Beschichtungsmaterial wird dann vom Hochgeschwindigkeits-Fluidstrom zum Aufbringen auf den Kolbenring mitgerissen. Der Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffprozeß liefert das Beschich-

tungsmaterial mit Überschallgeschwindigkeit an die Außenumfangsfläche 27 des Rings. Die Zufuhr des geschmolzenen Beschichtungsmaterials mit Überschallgeschwindigkeit auf die Kolbenringoberfläche schafft eine mechanische Verhakung zwischen dem Ringlohring und dem Beschichtungsmaterial. Das geschmolzene Material wird vorzugsweise mit Geschwindigkeiten im Bereich von ca. Mach 2 bis Mach 3 aufgebracht.

5 Eine Plenumkammer 18 ist im Abstand und parallel zur Außenumfangsfläche 27 der Kolbenringe 11 angeordnet. Die Plenumkammer 18 ist so steuerbar, daß sie einen Kühlmittelstrom über die Außenfläche 27 der Kolbenringe schickt. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist eine Kühlmittelquelle 20 über einen Kanal 19 mit der Plenumkammer 18 verbunden. Das Kühlmittel dient dazu, die Kolbenringe 11 nach dem Aufragen der Beschichtung abzukühlen. Bei dem meistbevorzugten Ausführungsbeispiel ist die Quelle 20 ein Luftverdichter, und das Kühlmittel ist Luft. Es versteht sich von selbst, daß auch andere Verfahren zum Abkühlen der Kolbenringe möglich sind, einschließlich, jedoch nicht beschränkt auf, Abkühlung durch Wärmeleitung oder durch Flüssigkeit.

10 Die Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzvorrichtung 16 ist mit einem Roboterarm 17 verbunden. Die Spritzvorrichtung 16 hat Bewegungsfreiheit in drei Dimensionen, die durch ein X-, Y-, Z-Koordinatensystem dargestellt sind. Insbesondere weist die Spritzvorrichtung 16 einen Spritzkopf 16a auf, der relativ zur Außenumfangsfläche 27 der Kolbenringe unter einem Neigungswinkel zwischen ca. 0 bis 90° positionierbar ist. Für den Durchschnittsfachmann versteht es sich von selbst, daß der Neigungswinkel und der Abstand zwischen dem Spritzpistolenkopf 16a und der Außenumfangsfläche 27 der Kolbenringe 11 die Parameter des Sprühkegels und der zugehörigen Beschichtung 10 beeinflußt. Bei einem Ausführungsbeispiel wird ein Ring mit einem 2°-Kegel unter einem Neigungswinkel von 15° beschichtet. Die Pistolenaufrichtung relativ zur Außenumfangsfläche 27 basiert außerdem auf der Teilgeometrie, um Brückenbildung des geschmolzenen Materials zwischen benachbarten Kolbenringen zu vermeiden. Bei einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird der Spritzpistolenkopf 16a im Abstand von etwa 9 Zoll (23 cm) zur Außenumfangsfläche 27 der Kolbenringe gehalten. Es versteht sich von selbst, daß andere Abstände von der Oberfläche 27 möglich sind, vorausgesetzt, sie ergeben die erforderlichen Spritzparameter.

15 Fig. 2 zeigt einen Teilschnitt eines Kolbens 21, der innerhalb eines Zylinders 105 mit einer Zylinderwand 22 angeordnet ist. Es versteht sich von selbst, daß die Zylinderwand 22 integral innerhalb des Zylinderblocks gegossen werden kann, oder daß es sich um eine Einsatz-Zylinderwandbuche handeln kann, die in einem Motorblock eingesetzt wird. Die Außenfläche des Kolbens 21 ist im Abstand zur Zylinderwand 22 angeordnet, um einen Zwischenraum zu schaffen. Ein Ringsatz, der einen oberen Verdichtungsring 11 und einen mittleren Verdichtungsring 23 enthält, ist zwischen dem Kolben 21 und der Zylinderwand 22 angeordnet. Eine Aufgabe der Kolbenringe 11 und 23 besteht darin, die Strömung von Fluiden zwischen dem Kolben 21 und der Zylinderwand 22 einzuschränken. Andere Ausgestaltungen des Ringsatzes, einschließlich verschiedener Stückzahlen und Typen von Verdichtungskolbenringen und Ölableitringen sind im Rahmen der Erfindung denkbar.

20 Nummer sei auf Fig. 3 verwiesen, die einen fragmentarischen Teilschnitt des Ringsatzes gemäß Fig. 2 darstellt. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel hat der Kolbenring 23 eine dünne, gleichmäßige, verschleißfeste Deckbeschichtung, die seine Außenumfangsfläche bedeckt, während bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Kolbenring 11 mit einer dünneren, gleichmäßigen, verschleißfesten Deckbeschichtung versehen ist, die trommelgeläppt worden ist, um eine höhere Oberflächengüte zu erzeugen. Der Kolbenring 11 wird trommelgeläppt, um die Oberflächengüte des obersten Rings zu verbessern, dessen Aufgabe das Abdichten gegen Verbrennungsgase ist. Die aufgespritzte verschleißfeste Beschichtung 10 weist außerdem eine extrem niedrige Anzahl nicht geschmolzener Partikel und eine gute Oberflächengüte mit geringer Porosität auf. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel wird die Beschichtung mittels einer Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffpistole 16 aufgebracht. Bei einem Ausführungsbeispiel hat die Deckbeschichtung 110 im aufgespritzten Zustand eine Oberflächenrauheit im Bereich von ca. 40 bis 120 µZoll (0,001–0,003 mm). Bei einem anderen Ausführungsbeispiel beträgt die Oberflächenrauheit der Beschichtung 110 weniger als 120 µZoll (0,003 mm). Bei einem Ausführungsbeispiel macht die Porosität der aufgespritzten Deckbeschichtung 110 weniger als 5% der Querschnittsfläche der Kolbenringbeschichtung aus. Die vorliegende Erfindung gestattet auch gefüllte Kolbenringe, bei denen die Beschichtung in eine in den Kolbenringlohr eingeförmte Nut gespritzt wird.

25 Vorzugsweise hat die verschleißfeste Beschichtung 110 an Kolbenringen mit einem Ringspalt eine Dicke im Bereich von ca. 0,002 bis 0,004 Zoll (0,05–0,15 mm). Für geschlossene Ringe (kein Ringspalt) ist eine Dicke unter ca. 0,015 Zoll (0,38 mm) erwünscht. Des Weiteren ist die Dicke der Beschichtung im aufgespritzten Zustand innerhalb eines Bereichs von ca. ± 0,001 Zoll (0,0254 mm) konstant. Die Außenumfangsfläche 27 der Kolbenringe ist in einer gleitenden abdichtenden Anlage an der Zylinderwand 22 positioniert, um eine im wesentlichen flüssigkeitsdichte Abdichtung zu erzielen.

30 Fig. 4 zeigt eine perspektivische Teilansicht des beschichteten Kolbenringes 11 der vorliegenden Erfindung. Der Kolbenring 11 weist eine dünne, gleichmäßige, verschleißfeste Deckbeschichtung 110 auf, die mittels einer Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffdüse aufgebracht wird. Die hohe Geschwindigkeit der auf die Außenumfangsfläche 27 des Kolbenringes aufprallenden Partikel 115 erzeugt hochdichte und gleichmäßige Beschichtungen 110. Die für einen Kolbenring geeigneten Beschichtungen umfassen eine breite Vielfalt keramischer und metallischer Materialien, wobei jedoch festgestellt wurde, daß die nachfolgend beschriebenen Beschichtungen die besten Ergebnisse liefern.

35 Eine erste Beschichtung besteht im wesentlichen aus Molybdän (Mo) und Molybdänoxid. Vorzugsweise liegt der prozentuale Gewichtsanteil des Molybdänoxids der Beschichtung im Bereich von ca. 20 bis 40%. Eine zweite Beschichtung mit guten Eigenschaften besteht im wesentlichen aus Molybdänkarbid (Mo₂C). Eine dritte Beschichtung ist ein Gemisch aus Molybdänkarbid (Mo₂C) und Molybdän (Mo). Bei dieser dritten Beschichtungszusammensetzung liegt der prozentuale Gewichtsanteil des Molybdänkarbids (Mo₂C) vorzugsweise bei ca. 20%, der Rest ist Molybdän (Mo). Bei alternativen Ausführungsbeispielen der dritten Beschichtung sieht die Zusam-

mensetzung einen prozentualen Gewichtsanteil des Molybdäncarbids (Mo_2C) von ca. 40% vor, während der Rest Molybdän (Mo) ist. Eine vierte Beschichtung ist eine Zusammensetzung aus Molybdäncarbid (Mo_2C), Nickelchrom (NiCr) und Molybdän (Mo). Eine Form der vierten Beschichtung enthält etwa 20 Gew.-% Molybdäncarbid (Mo_2C), 20% Nickelchrom (NiCr), und der Rest ist Molybdän (Mo). Bei einer alternativen Form der vierten Beschichtung beträgt der prozentuale Gewichtsanteil des Molybdäncarbids (Mo_2C) 40%, der des Nickelchroms (NiCr) 20%, und der Rest ist Molybdän (Mo). Diese Beschichtungen sind Beispiele für bevorzugte Beschichtungen, sie sind jedoch nicht als Einschränkung für die hierin auf die Kolbenringe aufzubringenden Beschichtungen beabsichtigt.

Eine bevorzugtere Beschichtung ist eine Zusammensetzung aus entweder einer platierten Chromcarbid-/Nickelchrom- (Cr_3C_2-NiCr)-Beschichtung oder aus gesintertem Chromcarbid-/Nickelchrom- (Cr_3C_2-NiCr). Bei einem ersten Ausführungsbeispiel entspricht die chemische Zusammensetzung in Gew.-% 80% Cr_3C_2 und 20% NiCr. Die Zusammensetzung bei einem zweiten Ausführungsbeispiel ist 75% Cr_3C_2 und 25% NiCr, und ein weiteres Ausführungsbeispiel hat eine Zusammensetzung aus 50% Chromcarbid (Cr_3C_2) und 50% Nickelchrom (NiCr). Eine am stärksten bevorzugte Beschichtung ist ein Gemisch aus den Chromcarbid-/Nickelchrom- (Cr_3C_2-NiCr)-Beschichtungen und Molybdän (Mo). In der nachstehenden Tabelle 1 sind die chemischen Zusammensetzungen der Beschichtungen aufgeführt.

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung (Gew.-%) der Beschichtungen

Beschichtungen (chemische Zusammensetzung in Gew.-%)

	A	B	C	D	E
Molybdän	24	50	58	73	100
Nickel	17	15	9	5	0
Chrom	60	30	17	6	0
Sonstige	0	5	16	16	0

Fig. 5a zeigt eine Schnittansicht einer Vielzahl mittlerer Kolbenringe 30 (30e, 30f, 30g, 30h) eines Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung in gestapelter Anordnung. Die Kolbenringe 30 sind im wesentlichen den Kolbenringen 11 und 23 ähnlich. Die Kolbenringe 30 haben eine obere Schulter 31, die in einem oberen Abschnitt 30a ausgeformt ist, und eine untere Schulter 32, die in einem unteren Abschnitt 30b ausgeformt ist. Beide Schulter 31 und 32 verlaufen ohne Unterbrechung um den Kolbenring 30. Die Schulter 31 eines ersten Kolbenring 30 stimmt an einer Verbindungsstelle 35 mit der Schulter 32 eines zweiten Kolbenring 30 überein, um eine Sperrstruktur 70 zu bilden.

Die Sperrstruktur 70 begrenzt eine im wesentlichen ringförmige Nut 71, die zwischen zwei benachbarten Kolbenringen verläuft, um die aufgespritzte Beschichtung daran zu hindern, die Verbindungsstelle 35 zu erreichen. Die Sperrstruktur 70 verhindert eine Brückenbildung der Spritzbeschichtung 110 zwischen zwei benachbarten Kolbenringen. Die Spritzbeschichtung, die in die Nut 71 eindringt, trifft auf Oberflächen 80 und 81 benachbarter Kolbenringe auf, und deshalb gelangt keine nennenswerte Materialmenge zur Verbindungsstelle 35. Nach Abschluß des Beschichtungsprozesses können die Kolbenringe problemlos getrennt werden, da eine Verbindung benachbarter Kolbenringe durch die Beschichtungen im wesentlichen ausgeschlossen worden ist. Der Trennprozeß erfordert daher wieder Schneiden noch Schleifen, um einen Kolbenring vom anderen zu trennen, und führt nicht zum Abplatzieren der Beschichtung.

Fig. 5b zeigt ein alternatives Ausführungsbeispiel des mittleren Kolbenringes 36 der vorliegenden Erfindung, bei dem die Vielzahl von Kolbenringen 36 ähnlich der Vielzahl der Kolbenring 30 gestapelt ist. Die Kolbenringe 36 sind im wesentlichen den Kolbenringen 11 und 23 ähnlich. Die Kolbenringe 36 enthalten einen oberen Abschnitt 36a mit einer darum herum ausgeformten Hinterdrehung 37 sowie einen unteren Abschnitt 36b. Beim Anordnen der Kolbenringe 36 zu einem Stapel für das Spritzbeschichten kommt die Hinterdrehung 37 neben der Oberfläche 91 eines benachbarten Kolbenringes 36 zu liegen. Die Oberfläche 91 ragt über die Hinterdrehung 37 in einer solchen Weise hinaus, daß sie ein Hindernis für den Materialfluß in eine Nut 92 darstellt. Die Geometrie der Hinterdrehung 37 und der Oberfläche 71 zweier benachbarter Kolbenringe dient dazu, einen wesentlichen Anteil der Spritzbeschichtung daran zu hindern, zu einer Verbindung 38 zu gelangen. Die Verbindung 38 ist die natürliche Trennfläche zwischen zwei benachbarten Kolbenringen 36. Die durch die Oberfläche 91, die Hinterdrehung 37 und die Nut 92 gebildete Sperrstruktur verhindert das Auflaufen von Beschichtungsmaterial über benachbarte Kolbenringe 36 bzw. verringert dies in erheblichem Umfang.

Fig. 5c zeigt ein alternatives Ausführungsbeispiel eines obersten Kolbenringes 200 der vorliegenden Erfindung, bei dem die Vielzahl von Kolbenringen 200 ähnlich der Vielzahl der Kolbenring 30 gestapelt ist. Die Kolbenringe 200 sind im wesentlichen den oben beschriebenen Kolbenringen ähnlich. Der Stapel der Kolbenringe 200 hat eine Geometrie, wie sie für die Kolbenringe 30, 36 beschrieben worden ist, um eine Brückenbildung des Beschichtungsmaterials über benachbarte Kolbenringe zu unterbinden. Der Kolbenring 200 hat eine symme-

trische Wölbung 201 (hervorgehoben dargestellt) zur Anlage an einer Zylinderwand eines Verbrennungsmotors oder eines Kompressors. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel beträgt die Wölbung etwa zwischen 0,0002 und 0,0008 Zoll (0,005–0,018 mm).

Fig. 5d zeigt ein alternatives Ausführungsbeispiel eines obersten Kolbenringen 210 der vorliegenden Erfundung, bei dem die Vielzahl von Kolbenringen 210 ähnlich der Vielzahl der Kolbenringe 200 gestapelt ist. Die Kolbenringe 210 sind im wesentlichen den obenbeschriebenen Kolbenringen ähnlich. Der Stapel der Kolbenringe 210 hat eine Geometrie, wie sie für die Kolbenringe 30, 36 beschrieben worden ist, um einen wesentlichen Anteil der Spritzbeschichtung daran zu hindern, zur Verbindung zwischen benachbarten Kolbenringen zu gelangen. Der Kolbenring 210 ist asymmetrisch gewölbt und weist einen Abschnitt 211 mit einer Länge Y und einen Abschnitt 10 mit einer Länge Y' auf. Die Länge Y ist größer als Y', und bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel beträgt Y ca. 0,07 Zoll (1,78 mm) und Y' ca. 0,03 Zoll (0,76 mm). Es versteht sich von selbst, daß andere Verhältnisse zwischen Y und Y' möglich sind, um asymmetrische Kolbenringe zu erhalten.

Fig. 6 zeigt eine Schnittansicht eines weiteren Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfundung. Ein Kolbenring 100 hat an der Unterseite eine um diese herum verlaufende scharfe Kante 40. Der Kolbenring 100 ist im wesentlichen ähnlich den Kolbenringen 11 und 23. Die Außenfläche 41a mit der scharfkantigen Unterseite 40 ist mit der gleichen Beschichtung 110 beschichtet wie die Außenumfangsfläche 41a des Kolbenringes 100. Das Merkmal 40 bildet eine scharfe ringförmige Kante, um an der Zylinderwand eines Verbrennungsmotors oder eines Kompressors zu gleiten. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel bleibt die Oberfläche 202 unbeschichtet.

Fig. 7 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfundungsgemäßen beschichteten Kolbenringes. Der Kolbenring 50 weist an seiner Unterseite eine scharfkantige Fase 51 auf. Der Kolbenring 50 ist im wesentlichen ähnlich dem Kolbenring 11 und 23. Die scharfkantige Fase 51 an der Unterseite ist mit demselben Beschichtungsmaterial 110 wie die Außenumfangsfläche des Kolbenringes beschichtet. Die Fase 51 an der Unterseite steht mit einem Abschnitt des Verbrennungsmotors oder des Kompressors in Berührung.

Unter Bezugnahme auf Fig. 1 bis 7 wird nunmehr ein Beispiel eines Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffprozesses zum Spritzen einer verschleißfesten Beschichtung auf einem Kolbenring beschrieben. Eine Vielzahl von Kolbenringrohlingen wird aufeinander gestapelt auf einem Dorn zwischen einer unteren Halteplatte und einer oberen Halteplatte angeordnet. Die gestapelte Vielzahl der Kolbenringe Anordnung wird von einer Sicherungsstruktur mit einem Sicherungsbund in ihrer Lage gehalten. Die Vielzahl der gestapelten Kolbenringrohlinge wird um eine Längsachse W gedreht. Eine Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzvorrichtung wird im Abstand zur Außenumfangsfläche der Kolbenringe gehalten. Die Spritzvorrichtung ist während des Spritzprozesses in einer zur Längsmittellinie parallelen Ebene in Längsrichtung beweglich.

Die Flamme der Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole ist auf die Außenumfangsfläche der sich drehenden Vielzahl von Kolbenringrohlingen gerichtet, um sie vorzuwärmen. Mit Erreichen einer zum Aufbringen des gewählten Materials geeigneten Temperatur wird das Beschichtungsmaterial durch die Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole zugeführt. Die Längsbewegung der Spritzvorrichtung bzw. Flamme wird auf eine Geschwindigkeit von 1 Zoll/s (25,4 mm/s) verlangsamt, so daß die Temperatur des Ringrohlings auf ca. 150° F bis 400° F (ca. 66–205°C) ansteigt. Eine bevorzugte Vorwärmphase liegt im Bereich von etwa fünf bis zehn Minuten. Nach der Vorwärmphase werden die Kolbenringe mit einer Beschichtung versehen. Es versteht sich von selbst, daß die Verwendung der Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole nur eine Technik zum Vorwärmen der Kolbenringrohlinge darstellt, daß jedoch auch andere Vorwärmtechniken denkbar sind.

Die Spritzvorrichtung verfährt parallel zur Längsachse des sich drehenden Stapels von Kolbenringen, während die geschmolzene Beschichtung auf die Außenumfangsfläche der Ringe gespritzt wird. Bei einem Ausführungsbeispiel wird eine Beschichtung mit einer Dicke von ca. 0,003 Zoll (0,076 mm) mit etwa 20 Gängen der Spritzvorrichtung erzielt. Die Spritzbeschichtung ist eine Deckbeschichtung für die mittleren Kolbenringe und im wesentlichen eine Deckbeschichtung für die obersten Kolbenringe. Nach der Beschichtung der Kolbenringe auf eine gewünschte Dicke, wird die Spritzvorrichtung abgeschaltet und Kühlluft auf die Außenumfangsfläche geleitet, um zur Abkühlung der Oberflächentemperatur der Kolbenringe beizutragen. Durch die anhaltende Drehung und die Zufuhr von Kühlluft über die Kolbenringe wird die Temperatur gesenkt. Bei zahlreichen Anwendungen auf Kolbenringen ist die Herstellung einer scharfen Kante am Kolbenring erwünscht. Die Vielzahl der Kolbenringe wird deshalb vom Dorn genommen, und eine scharfe Kante oder Fase wird an ihnen durch Läppen ausgeformt. Die obersten Kolbenringe werden dann trommelfälpt, um ihre Oberflächengüte zu verbessern. Des weiteren wird eventuell an den Kolbenringen verblierbarer Grat in einem Entgratungsprozeß entfernt. Bei einem Ausführungsbeispiel ist der Entgratungsprozeß ein hochenergetisches Entgraten.

Patentansprüche

1. Dichtung für einen Verbrennungsmotor oder einen Kompressor, mit einem Kolbenring (11) mit einer Außenumfangsfläche (27) und einer dünnen verschleißfesten Deckbeschichtung (110), die die Außenumfangsfläche (27) bedeckt.
2. Dichtung zum Einschränken der Strömung von Fluiden zwischen einem Kolben (21) und einer Zylinderwand (22) eines Verbrennungsmotors oder eines Kompressors, mit: einem im wesentlichen steifen Ringelement mit einer Außenumfangsfläche (27); und einer Deckbeschichtung (110) auf der Fläche zur Berührung mit einem Abschnitt der Zylinderwand (22), wobei die Beschichtung (110) eine harte, dichte, gleichmäßige, verschleißfeste Beschichtung ist, um eine gleitende abdichtende Anlage an der Zylinderwand (22) zu erzielen.
3. Dichtung zwischen einem Kolben (21) und einer Zylinderwand (22) eines Verbrennungsmotors oder eines

Kompressors, mit:
 einem ersten Kolbenring mit einer Außenfläche, die einen oberen und einen unteren Abschnitt aufweist;
 einer Umfangsfase an diesem unteren Abschnitt, wobei die Fase zur Berührung eines Abschnitts der Zylinderwand vorgesehen ist; und
 einer aufgespritzten Deckbeschichtung auf der Außenfläche, wobei die Beschichtung hart, dicht, gleichmäßig und verschleißfest ist. 5

4. Satz Kolbenringe zum Vermindern der Strömung von Fluiden zwischen einem Kolben (21) und einer Zylinderwand (22) eines Verbrennungsmotors oder eines Kompressors, mit:
 einem ersten Kolbenring mit einer Außenumfangsfäche;
 einer dünnen aufgespritzten, verschleißfesten Deckbeschichtung auf der Oberfläche, die mit einem Abschnitt der Zylinderwand (22) in Berührung steht, die mittels einer Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffdüse aufgebracht wird, um ein gleitendes, abdichtendes Anliegen an der Zylinderwand zu erzielen; 10
 einem zweiten Kolbenring, der eine Außenfläche mit einem oberen und einem unteren Abschnitt aufweist, der eine dünne verschleißfeste aufgespritzte Deckbeschichtung auf der Außenfläche trägt; wobei die Außenumfangsfase des ersten Kolbenrings eine Spritzbeschichtung aufweist und diese Beschichtung zur Verbesserung ihres Oberflächenfinish geläppt wird; und einem scharfkantigen Ring am unteren Abschnitt der Außenfläche zur Berührung mit der Zylinderwand. 15

5. Verfahren zum Herstellen eines Kolbenrings mit einer dünnen, dichten, verschleißfesten Beschichtung, das folgendes umfaßt:
 Drehen einer Mehrzahl von Kolbenringen (11) um eine Mittelachse (W);
 Aufsprühen eines geschmolzenen Materials auf die Außenfläche (27) der Kolbenringe (11), das eine Deckschicht (110) auf den Kolbenringen (11) erzeugt; und
 Verhindern der Brückenbildung des geschmolzenen Materials über benachbarte Kolbenringe der Mehrzahl des Kolbenrings (11) während dieses Spritzens. 20

6. Verfahren zum Beschichten von Kolbenringen mit einer dünnen, dichten, im wesentlichen gleichmäßigen, verschleißfesten Beschichtung (10), das folgendes umfaßt:
 Positionieren einer Mehrzahl von Kolbenringen (11) in einer aufeinandergestapelten Anordnung;
 Drehen der Mehrzahl der Kolbenringe (11) um eine Mittelachse (W); 30
 Aufsprühen eines Materialstroms mit Überschallgeschwindigkeit auf die Außenfläche der Kolbenringe; und Verhindern einer Verbindung zwischen benachbarten gestapelten Kolbenringen (11).

7. Verfahren zum Beschichten von Kolbenringen mit einer verschleißfesten Beschichtung, das folgendes umfaßt:
 Bereitstellen einer Mehrzahl von Kolbenringen mit einem ersten oberen Abschnitt und einem zweiten unteren Abschnitt; 35
 Positionieren der Mehrzahl der Kolbenringe in einer aufeinandergestapelten Anordnung, so daß der erste Abschnitt eines Rings der Ringe am zweiten Abschnitt eines anderen Rings der Ringe anliegt;
 Drehen der Mehrzahl der Kolbenringe;
 Aufsprühen eines verschleißfesten Beschichtung enthaltenden Materialstroms mit Überschallgeschwindigkeit auf die Außenfläche der Mehrzahl der Kolbenringe; wobei durch den Positionierschritt ein Hindernis geschaffen wird, um zu verhindern, daß das Beschichtungsmaterial unter Brückenbildung über benachbarte Kolbenringe aufgebracht wird. 40

8. Verfahren zum Beschichten von Kolbenringen mit einer dünnen, dichten, im wesentlichen gleichmäßigen, verschleißfesten Beschichtung, das folgendes umfaßt:
 Positionieren einer Mehrzahl von Kolbenringen mit einer oberen und einer unteren Kante in einer aufeinandergestapelten Anordnung;
 Drehen der Mehrzahl der Kolbenringe um eine Mittelachse (W); 45
 Aufsprühen einer Deckbeschichtung mit Überschallgeschwindigkeit auf eine Umfangsfäche jedes Kolbenrings einer Mehrzahl von Kolbenringen, wobei dieses Spritzen eine harte gleichmäßige Beschichtung hoher Dichte mit extrem wenigen nicht geschmolzenen Partikeln erzeugt; und
 Fertigbearbeiten der oberen oder der unteren Kante zu einem scharfkantigen Ring. 50

9. Kolbenring mit:
 einem im wesentlichen steifen Ringkörper mit einer Außenumfangs-Gleitfläche; und einer mittleren Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffdüse, auf der Gleitfläche aufgebrachten Beschichtung, wobei die Beschichtung im gespritzten Zustand eine verschleißfeste Deckbeschichtung ist. 55

10. Dichtung nach Anspruch 1 bis 3, bei der der Kolbeurung im wesentlichen starr ist und bei dem eine mechanische Verzahnung zwischen dem Ring und der Beschichtung besteht.

11. Dichtung oder Kolbenring nach einem der Ansprüche 2, 4 oder 9, bei der eine mechanische Verbindung zwischen dem Ring und der Beschichtung besteht. 60

12. Dichtung oder Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 9, bei der die Beschichtung eine gleichmäßige Stärke hat.

13. Dichtung oder Kolbenring nach Anspruch 12, bei der die Beschichtung eine geringe Menge ungeschmolzener Teilchen hat und ein Oberflächenfinish geringerer Porosität. 65

14. Dichtung oder Kolbenring nach Anspruch 13, bei der die Ringe einen Ringspalt haben und bei der die Beschichtung eine Stärke im Bereich von 0,05 bis 0,15 mm hat.

15. Dichtung oder Kolbenring nach Anspruch 14, bei der die Beschichtung ein Oberflächenfinish im Bereich von 0,001 bis 0,003 mm hat.

16. Dichtung oder Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 9, bei der der Ring einen oberen Abschnitt und einen unteren Abschnitt hat, eine an dem oberen Abschnitt angeformte Schulter und eine an dem unteren Abschnitt angeformte Schulter, wobei, wenn ein Paar solcher Ringe übereinander angeordnet sind, die obere Schulter des einen der beiden Ringe mit der unteren Schulter des anderen der beiden Ringe zusammenpaßt, um einen Sperraufbau zur Verhinderung des Durchlasses einer Spritzbeschichtung in einen Übergang zwischen diesen zu verhindern.

17. Dichtung oder Kolbenring nach einem der Ansprüche 4 oder 9, bei der der Ring einen oberen Abschnitt und einen unteren Abschnitt hat und der obere Abschnitt eine Entlastung um diesen herum hat und der untere Abschnitt eine über die Entlastung hinausreichende Fläche hat, wobei, wenn zwei solcher Ringe einer über dem anderen angeordnet sind, die Fläche über einen der beiden Ringe hinausreicht und mit der Entlastung des anderen Rings der beiden Ringe zusammenwirkt und ein Hindernis für den Durchlaß einer Spritzbeschichtung an die Stelle, wo die Ringe aneinander anstoßen, bildet.

18. Dichtung oder Kolbenring nach Anspruch 1, 2 oder 9, bei der der Ring eine symmetrische Bombierung für die Anlage an der Zylinderwand des Verbrennungsmotors oder Kompressors hat.

19. Dichtung oder Kolbenring nach Anspruch 1, 2 oder 3, bei der der Ring eine asymmetrische Bombierung für die Anlage an der Zylinderwand des Verbrennungsmotors oder Kompressors hat.

20. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem das Verhindern das Vorsehen mehrerer Kolbenringe mit solchem Aufbau umfaßt, daß beim Anordnen zweier Ringe aufeinander ein Sperraufbau gebildet ist zur Verhinderung des Durchlasses von Spritzbeschichtung zu einem Übergang zwischen den aneinanderstoßenden Ringen.

21. Verfahren nach Anspruch 20, 6, 7 oder 8, bei dem das Aufspritzen mittels mit Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff/Brennstoffdüse erfolgt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem das Aufspritzen der Beschichtung mit Geschwindigkeiten im Bereich von Mach 2 bis Mach 3 erfolgt und eine mechanische Verbindung oder Verhakung zwischen der Beschichtung und dem Ring erzeugt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 21, bei dem ferner ein Vorerwärmen des Kolbenrings auf eine für die Ablagerung der Beschichtung geeignete Temperatur erfolgt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, bei dem das Vorerwärmen mittels einer Flamme der Hochgeschwindigkeits-Sauerstoff-/Brennstoffdüse erfolgt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, bei dem die Spritzvorrichtung längs der Mehrzahl von Kolbenringen parallel zur Mittelachse der Kolbenringe verfahren wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, bei dem das Drehen eines Beschichtungsschritts und einen Vorerwärmungsschritt umfaßt, bei dem die Drehgeschwindigkeit während der Beschichtung größer als beim Vorerwärmen ist.

27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, bei dem das Drehen das Drehen von wenigstens hundert Kolbenringen auf einmal umfaßt und mit einer Drehzahl von 150 bis 400 Umdrehungen je Minute erfolgt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, bei dem die Kolbenringe nach dem Aufbringen der Beschichtung abgekühlt werden.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, bei dem nach dem Aufbringen der Beschichtung die Kolbenringe voneinander getrennt werden, wobei dieses Trennen kein Trennschleifen umfaßt und kein Abplatzan der Beschichtung bewirkt.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

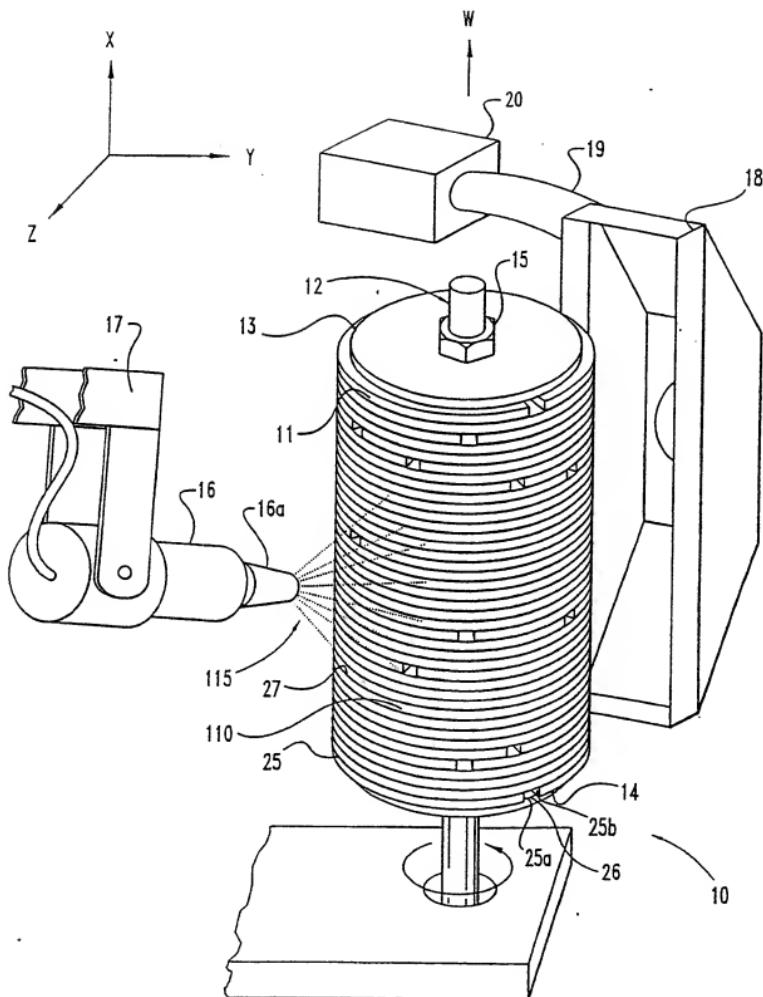


Fig. 1

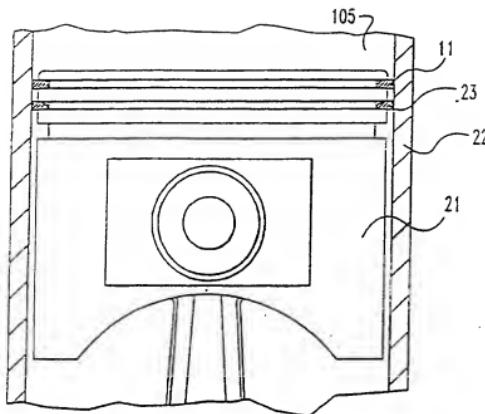


Fig. 2

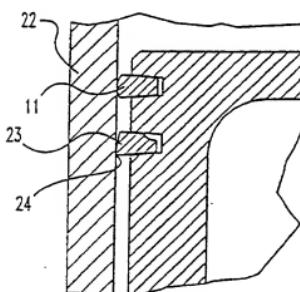


Fig. 3



Fig. 4

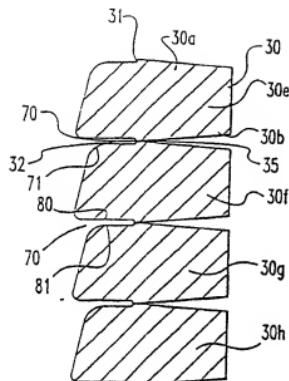


Fig. 5a

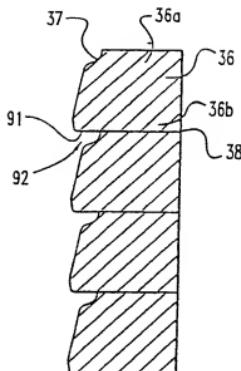


Fig. 5b

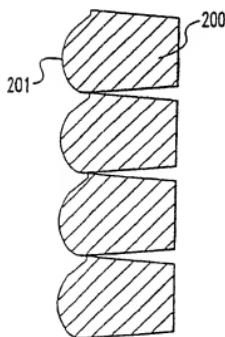


Fig. 5c

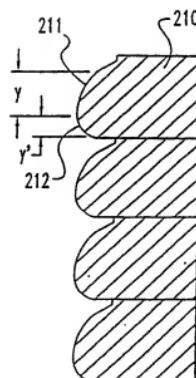


Fig. 5d

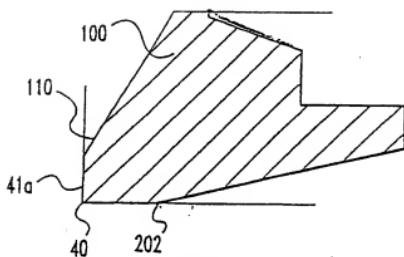


Fig. 6

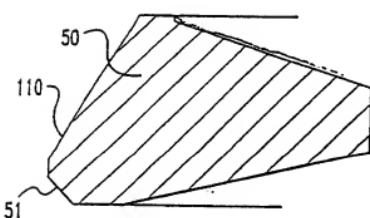


Fig. 7